

# TRANSLUCENT SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

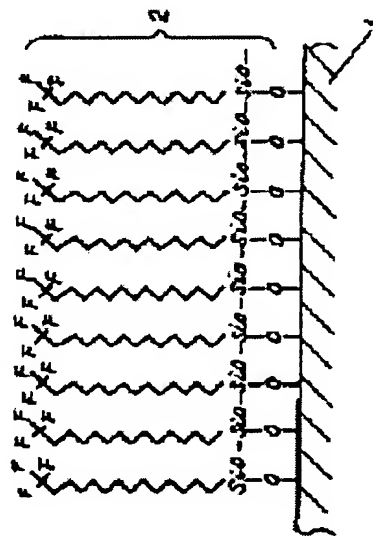
Patent number: JP4221630  
Publication date: 1992-08-12  
Inventor: OGAWA KAZUFUMI (JP); MINO NORIHISA (JP); SOGA SANEMORI (JP)  
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)  
Classification:  
- international: B32B7/02; B32B17/10  
- european:  
Application number: JP19900405755 19901225  
Priority number(s): JP19900405755 19901225; JP19950229102 19950906; US19950431578 19950501

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP4221630

**PURPOSE:**To improve a stainproof effect, water repellancy and oil repellancy without spoiling essential gloss of translucent glass, by forming carbon fluoride monomolecular film on the surface of the translucent glass having an extremely thin film thickness of a nanometer level. **CONSTITUTION:**A natural oxide film is formed on the surface of front glass and a large number of hydroxyl groups are contained in the oxidized surface. Therefore, one layer of a chemical adsorption monomolecular film 2 is formed on the surface of the front glass 1 through a siloxane bond under a state where dehydrochloric acid reaction between chlorine of a identical  $\text{SiCl}$  group of a substance containing a carbon fluoride group and chlorosilane group and the hydroxyl group is performed and the monomolecular film 2 containing fluorine is bonded chemically to the surface of a glass extended over the whole of the surface of the front glass. In this instance, defogging front glass where one side surface has water repellancy, oil repellancy and stainproof monomolecular film and the other surface has the hydrophilic hydroxyl group, is obtained by removing a hydrophilic film by washing the same with water after completion of adsorption by a method wherein an aqueous solution of polyvinyl alcohol is applied and formed onto the surface, which is desirous of leaving as it is hydrophilic, as an organic solvent-resistant and hydrophilic film.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成4年(1992)8月12日

審査請求 未請求 請求項の数12(全 6 頁)

(74) 代理人 弁理士 小鍛治 明

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性基を含む化学吸着単分子膜が、少なくとも一方の表面に形成されていることを特徴とした透光性基体。

【請求項2】 親水性基を含む化学吸着単分子膜が、シロキサン結合を介していることを特徴とした、請求項1記載の透光性基体。

【請求項3】 親水性基を含む化学吸着単分子膜が、少なくともシロキサン系単分子膜を介して表面に形成されていることを特徴とする、請求項2記載の透光性基体。

【請求項4】 片面に親水性基を含む化学吸着単分子膜が表面に形成されており、他の面が親水性基を含む化学吸着単分子膜で被われていることを特徴とした透光性基体。

【請求項5】 親水性基が、含弗素炭化水素基であることを特徴とする、請求項1～4何れかに記載の透光性基体。

【請求項6】 親水性基が、水酸基であることを特徴とする、請求項4記載の透光性基体。

【請求項7】 成形加工の終了した透光性基体の少なくとも一方の面に、一端に反応性シラン基を有し、他端に親水性基を有するシラン系界面活性剤を溶かした有機溶媒に前記透光性基体を接触し、前記シラン系界面活性剤よりなる化学吸着単分子膜を前記透光性基体表面全体に亘り形成する工程を含むことを特徴とする透光性基体の製造方法。

【請求項8】 成形加工の終了した透光性基体の少なくとも一方の面に、クロロシリル基を含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させる接触工程、前記接触工程後前記透光性基体上の未反応のクロロシリル基を含む物質を非水系有機溶媒を用い洗浄除去する洗浄工程、前記洗浄工程後水分と反応させ前記透光性基体上にシロール基を含む物質よりなる単分子膜を形成するシロール形成工程、前記シロール形成工程後一端に反応性シラン基を有し他端に親水性基を含むシラン系界面活性剤を用い、前記シロール基を含む単分子膜上に化学吸着単分子吸着膜を累積する化学吸着単分子膜累積工程を含むことを特徴とする透光性基体の製造方法。

【請求項9】 シロール形成工程と化学吸着単分子膜累積工程との間に、透光性基体の一方の面を水溶性被膜でコートする塗布工程を経ることを特徴とした、請求項8記載の透光性基体の製造方法。

【請求項10】 反応性シラン基が、クロロシラン基であることを特徴とする、請求項7又は8何れかに記載の透光性基体の製造方法。

【請求項11】 シラン系界面活性剤が、 $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_m - (\text{R}) - \text{SiCl}_n \text{X}_{3-n}$ 、(nは0または整数、mは0または1、Rは炭素数1以上のメチレン基、含ビニレン基の炭素数1以上のメチレン基、含エチニレン基の炭素数1以上のメチレン基、含シリコン原子の炭

素数1以上のメチレン基または含酸素原子の炭素数1以上のメチレン基の何れか、Xは水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基、pは0～2の整数)であることを特徴とした、請求項7又は8何れかに記載の透光性基体の製造方法。

【請求項12】 クロロシリル基を含む物質が、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl} - (\text{SiCl}_2)_n - \text{SiCl}_3$  (nは整数)の何れかであることを特徴とした、請求項8記載の透光性基体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透光性基体に関し、さらに詳しくは、乗り物のもしくは建物等の窓、乗り物のフロントガラス、光学レンズ、眼鏡用レンズ等のように撥水撥油防汚効果が要求される透光性基体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、例えばガラス等の透光性基体の汚れを防止するためには、表面をできるだけ滑らかにする方法、表面に例えば弗素系被膜等の保護膜を塗布する方法等が提案されている。また、透光性基体表面の曇を防止するには、親水性のポリマーをコートする方法もしくは透光性基体中あるいは透光性基体表面にヒーターを設置する方法等が用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 透光性基体の汚れが水滴に起因する場合には、例えばヒーター設置により曇止め効果は働く。しかしヒーターの電源が必要であり、又埋没もしくは表面に設置されたヒーターが透光性基体の等明度を妨げるという課題があった。また、例えば親水性のポリマー等を塗布する手法は比較的簡便であるが、効果は一時的であり、透光性基体表面を擦ると簡単に親水性ポリマーが剥がれてしまう課題があった。

【0004】 汚れの原因が水滴以外の場合には、これらの手法はほぼ無意味であり、透光性基体の表面に弗素系被膜の保護膜を塗布する方法が提案されているが、透光性基体と弗素系保護膜との密着性が弱く簡単に剥がれ、又弗素系保護膜自体の不透明性で透光性基体が曇るという課題があり、他の保護膜材料では透明性及び密着性は向上するが、汚れ成分を簡単に拭き取れないという課題があった。従って、透光性基体の表面をできるだけ滑らかにする方法が実用的であるが、滑らかにするには限界があり、結局積極的に汚れ防止や親水親油性処理を施した透光性基体はないという課題があった。

【0005】 本発明の目的は、汚れが付着しないか、例えば付着しても簡単に除去されるような親水性と防汚効果の高い透光性基体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため本発明は、親水性基を含む化学吸着単分子膜が、少なくとも一方の表面に形成された透光性基体を提案するもの

【0007】

10

**[0 0 0 8]**

20

30

40

【0011】本発明の透光性基体の製造方法としては、予め成形加工した透光性基体が一般的に供される。なお、特に本発明の透光性基体にクロルシラン系界面活性剤を用いる場合には、化学吸着単分子膜を形成した後化学吸着単分子膜を水分に接触させずに洗浄する必要が一般にはあり、この洗浄工程を経なければ未反応のクロルシラン系界面活性剤が水分と反応し白濁する。

【0012】また、特に本発明でクロルシラン系界面活性剤を使用する場合には、界面活性剤と水分との反応性が高いため、非水系の有機溶剤に溶解させる必要があり、このような溶剤としては例えばn-ヘキサデカン、トルエン、キシレン、ジシクロヘキシル、四塩化炭素、クロロホルム等が単独又は複数種混合して用いられる。クロルシラン系以外のシラン系界面活性剤の場合には、これ以外に例えばメチルアルコールやエチルアルコール等も適用できる。

50

5

1)  $\text{Si}(\text{R}_1)_2\text{Si}(\text{R}_2)_2\text{Si}(\text{R}_3)_2$  等が挙げられ、一般には  $\text{Cl}-\text{Si}$  結合数が多い方がシラン系界面活性剤を高密度に化学吸着できるため好ましい。但し式中  $n$  は整数、1 及び  $m$  は 1~3 の整数、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は低級アルキル基、 $\text{R}_3$  は炭素数 1 以上のメチレン基である。特に、クロロシラン基を含む物質として  $\text{SiCl}_4$  を用いれば、分子が小さく水酸化に対する活性も大きいので、鏡表面を均一に親水化する効果が大きく好ましい。さらに、本発明の透光性基体は、一方に面だけを親水性基を含有する化学吸着単分子膜を形成し、他面は親水性基を有する化学吸着単分子膜を形成し、透光性基体の両面で異なる性質を呈する基体も提供できる。この手法としては例えば、クロロシラン基を含む物質を透光性基体の両面に化学吸着し、クロロシラン基を含む単分子膜を形成し、この単分子膜を水洗等の手法でシロキサン基を表面に析出させ、親水性単分子膜で残しておきたい面に例えばポリビニルアルコールもしくはプルラン等の水溶性高分子材料の水溶液を塗布しておき、しかる後親水性基を含む化学吸着単分子膜を形成し、その後水溶性高分子材料を水洗除去する手法等がある。

【0014】なお、本発明の化学吸着単分子膜は、一層の単分子膜でもよく又単分子累積膜でも良いが、単分子累積膜の場合には累積層間でも化学結合していることが要求される。

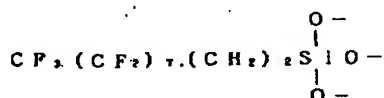
【0015】以下に本発明に関する透光性基体材料としてガラスを挙げ、代表例として自動車のフロントガラスを取り上げ順に説明する。

#### 【0016】実施例1

まず、加工の終了したフロントガラスを有機溶媒で洗浄した後、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質として  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$  を用い、非水系の溶媒である 80%  $n$ -ヘキサデカン、12% 四塩化炭素、8% クロロホルムの混合溶剤に 10% の濃度で溶かした溶液を調整し、フロントガラスを 2 時間程度浸漬した。フロントガラス表面には自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面の水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の  $\text{SiCl}_3$  基の塩素と、水酸基とが脱塩酸反応しフロントガラス表面全面に互に (化1) に示す結合が生成され、

【0017】

【化1】



フッ素を含む単分子膜 2 が鏡の表面と化学結合した状態で、図 1 に示したようにフロントガラス 1 表面にシロキサン結合を介して化学吸着単分子膜 2 が一層形成された。この化学吸着単分子膜 2 の膜厚は、分子構造からお

6

よそ 15 Å である。なお、単分子膜はきわめて強固に化学結合しているので、全く剥離することがなかった。

【0018】このフロントガラスを用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減でき、また例え付着した場合にもブラシ等でこする程度で簡単に除去できた。また、このとき、フロントガラス 1 表面に傷は全く付かなかった。また、油脂分汚れでも除去は水洗のみで可能であった。

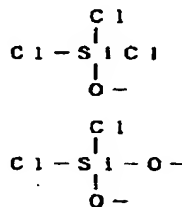
【0019】なお、透光性基体の材質が、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等のプラスチックの場合には、表面を例えば 300W10 分程度プラズマ処理して表面を酸化し親水性とすること、および吸着液をフレオン溶剤に換えることで同様の技術を用いることが可能であった。

#### 【0020】実施例2

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ない例えば表面を架橋性プラスチックで架橋処理したフロントガラスなどの場合、トリクロロシラン基を含む物質として  $\text{SiCl}_4$  を、非水系溶媒のクロロホルム溶媒に 1 重量パーセント溶解した溶液に 30 分間程度浸漬すると、図 2 に示したようにフロントガラス 1 1 表面には親水性の水酸基 (OH 基) 1 2 が多少とも存在するので表面で脱塩酸反応が生じ、トリクロロシラン基を含む物質のクロロシラン単分子膜が形成された。このようにトリクロロシラン基を含む物質として  $\text{SiCl}_4$  を用いれば、フロントガラス 1 1 表面に少量の親水性の OH 基 1 2 しか存在していなくとも、フロントガラス 1 1 表面で脱塩酸反応が生じ (化2) のように分子が  $-\text{SiO}-$  結合を介して表面に固定される。

【0021】

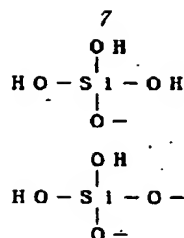
【化2】



なお、この時一般には未反応の  $\text{SiCl}_4$  もクロロシラン単分子膜上に存在するため、その後、クロロホルムの非水系の溶媒で洗浄して、さらに水で洗浄すると、フロントガラス 1 1 表面の水酸基と未反応の  $\text{SiCl}_4$  分子は除去され、図 3 に示したようにフロントガラス 1 1 表面に (化3) 等のシロキサン単分子膜 1 3 が得られる。

【0022】

【化3】

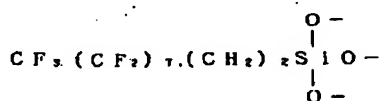


なお、このときできた単分子膜13は、フロントガラス11表面と-SiO-の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られたシロキサン単分子膜13は、表面にSiOH結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度数が生成される。

【0023】次に、実施例1で述べた溶液に、この表面にシロキサン単分子膜13の形成されたフロントガラス11を1時間程度浸漬すると、シロキサン単分子膜13表面に(化4)の結合が生成され、図4に示したようにフッ素を含む化学吸着単分子膜14が、下層のシロキサン単分子膜13と化学結合した状態で鏡表面全面に亘りおよそ15Åの膜厚で形成できた。

【0024】

【化4】



なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0025】また、本実施例のフロントガラスを用いて実使用を試みたが、表面の弗素の親水性の効果で水滴の付着は全くなく、ワックス成分等の流れを想定してワックスを含んだアセトン吹き付けしたが、やはり表面に化学吸着した単分子膜中の弗素の親油性の効果で油は弾かれ曇ることはなく、また汚れも簡単に拭き取れた。

【0026】なお、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用い、単分子膜を化学吸着する際、防曇効果を付与するため親水性のままで残したい面に耐有機溶媒性の親水性被膜としてポリビニルアルコール水溶液を塗布形成しておくことで、吸着終了後前記親水性被膜を水洗除去して、図5に示したような一方の表面が撥水撥油防汚性単分子膜14で、他面が親水性の水酸基を有する単分子膜13のフロントガラスが得られた。このガラスで防曇効果を確かめたが、親水性のままで残したガラス面は、全く曇ることがなかった。

【0027】また、実施例1では単分子膜一層の場合、実施例2ではシロキサン単分子膜一層の後弗素を含むシラン系界面活性剤層を一層累積した場合を示したが、本発明の化学吸着単分子膜は一層に限らず多層に累積して

もその効果は変化するものではない。

【0028】さらにまた、上記実施例では、含フッ化炭素クロロシラン系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)-(R)-\text{SiCl}_3$ で表わされるクロロシラン系界面活性剤のRの部分に例えばビニレン基 $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ やエチニレン基 $(-\text{C}\equiv\text{C}-)$ を付加したり組み込んで置けば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるので、さらに単分子膜の硬度を向上させることも可能である。

【0029】なお、フッ化炭素系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 等のトリクロロシラン系界面活性剤を始め、例えば $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 等のクロロシラン系界面活性剤が利用できた。又 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等のアルコキシシラン系界面活性剤も、界面活性剤溶液を加熱することにより同様の効果が得られた。 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$ 等の炭化水素基を有するクロロシラン系界面活性剤でも、同様に室温で化学吸着単分子膜が形成され、親水性と防汚性の効果が現われた。

【0030】

【発明の効果】以上述べてきたように、きわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を透光ガラス表面に形成するため、透光ガラス本来の光沢を損なうことがない。また、この膜はフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。従って、きわめて防汚効果の高い高性能透光ガラスを提供することができる。さらに内面を親水化して置くことにより防曇性効果も得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透光性基体の一実施例であるフロントガラスを分子レベルまで拡大した断面概念図

【図2】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念図

【図3】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念図

【図4】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念図

【図5】本発明の透光性基体の他の実施例であるフロントガラスの表面を分子レベルまで拡大した断面概念図

【符号の説明】

1 フロントガラス

(6)

特開平4-221630

9

10

2 化学吸着単分子膜

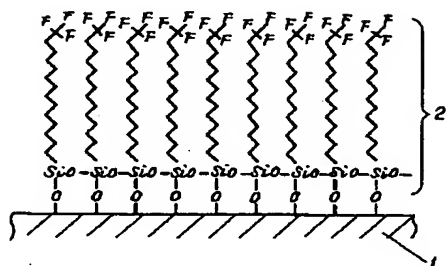
11 フロントガラス

12 水酸基

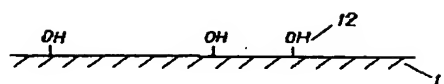
13 シロキサン単分子膜

14 化学吸着単分子膜

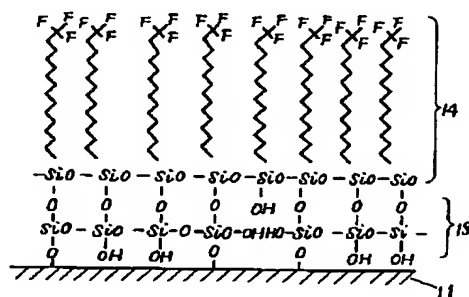
【図1】



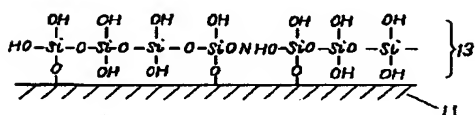
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

